

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava

17. listopadu 15, 708 33 Ostrava-Poruba

Fakulta bezpečnostního inženýrství

Katedra bezpečnosti práce a procesů



Posouzení možností stanovení teploty vzplanutí směsí hořlavých kapalin

Autoreferát disertační práce

pro získání akademického titulu „doktor“, ve zkratce „Ph.D.“

Autor:	Ing. Petr Dolníček
Školitel:	doc. Ing. Ivana Bartlová, CSc.
Konzultant	Ing. Jan Skřínský, Ph.D.
Studijní program:	Požární ochrana a průmyslová bezpečnost
Studijní obor:	Požární ochrana a bezpečnost

Ostrava, 30. září 2018

Abstract

Dolníček, Petr, *Assessment of options of determining the flash point of flammable liquid mixtures*. Ostrava 2018. Dissertation thesis. VŠB – Technical University of Ostrava, Faculty of Safety Engineering. Thesis supervisor: doc. Ing. Ivana Bartlová, CSc.

Today, great emphasis is placed on compliance with rules governing safety and protection of human health and the environment. The modern era and continuous development of new technologies is forcing humans to use a vast amount of chemical substances and mixtures. Chemical substances and mixtures help improve the living standard of humans in all industrial areas, but not all these substances are safe. The hazardous properties of most chemical substances are well known; however, this cannot be said of their mixtures.

To facilitate the acquisition of the necessary properties of hazardous chemical substances and mixtures the European Union issued the European Union Parliament and Committee Regulation No. 1272/2018 on the classification, labelling and packaging of chemical substances and mixtures (CLP Regulation). The predominant part of this regulation provides information about flammable liquids which occur in perhaps every field.

To classify flammable liquids into categories subject to the CLP Regulation it is necessary to know the flash point and initial boiling point. Also, one must know the flash point to enable classification into hazard classes to comply with requirements for prevention of technological equipment.

These parameters can be determined experimentally, from literature or by prediction. The flash point is determined by using the open cup and closed cup methods, whereas it depends on the presumed flash point. The flash point determined by the closed cup method is stricter - lower, therefore the closed cup method is used for classifying flammable liquids according to the CLP Regulation.

For this reason, the dissertation thesis focuses on the options of determining the flash point of alternative fuels – mixtures of alcohols and alcohols with water – experimentally and predictively and their comparison for the most efficient use in practice.

Key words: mixtures of alcohols, flash point, experimental determination, prediction, thermodynamic models, approximation curves.

Motivace

Motivací pro sepsání disertační práce se zaměřením na experimentální stanovení a predikci teploty vzplanutí směsí hořlavých kapalin předcházelo studium na Katedře bezpečnosti práce a procesů FBI VŠB-TUO, kde jsem se na bakalářském oboru věnoval toxikologii nebezpečných kapalin a na navazujícím magisterském studiu jsem laboratorně analyzoval zplodiny hoření plastů. To byl důvod zaměřit se na další důležitou a problematickou oblast stanovení teploty vzplanutí. Další motivací bylo navržení spolupráce s Výzkumným energetickým centrem VŠB-TUO.

Mezi důvody, které mě vedli k sepsání disertační práce, se řadí:

- zájem o nebezpečné chemické látky, které mají vliv na zdraví člověka a životní prostředí,
- zjištění, že údaje o teplotě vzplanutí v různé odborné literatuře jsou rozlišné a u směsí jsou tyto rozdíly ještě větší,
- srovnání nejpoužívanějších predikčních metod s experimentálním stanovením a zjištění, která metoda je nejvhodnější,
- získání odborných podkladů týkajících se stanovení teploty vzplanutí, které pomohou zpřesnit a urychlit její stanovení.

Práce vznikla za finanční podpory:

- SGS Studentská grantová soutěž SP2014/144 Teoretická predikce a experimentální stanovení teploty vzplanutí vybraných, laboratorně připravených binárních směsí alternativních paliv.
- SGS Studentská grantová soutěž 2015/121 Teoretická predikce teploty vzplanutí ternárních sloučenin alkoholů.

Poděkování

Rád bych touhle cestou poděkoval své školitelce doc. Ing. Ivaně Bartlové, CSc. a Ing. Janu Skřínskému, Ph.D. za cenné rady a odborné a věcné připomínky při sepsání disertační práce. Dále bych chtěl poděkovat všem lidem, kteří se jakýmkoliv způsobem podíleli na realizaci této disertační práce. Poděkování patří taky celé mé rodině za jejich pochopení, povzbuzení a důvěru.

Obsah

1 Úvod	5
2 Shrnutí poznatků stanovení teploty vzplanutí směsí hořlavých kapalin.....	7
3 Experimentální stanovení teploty vzplanutí hořlavých kapalin	9
3.1 Metoda uzavřeného kalíšku dle Penskyho - Martense	9
4 Určení teploty vzplanutí predikčně.....	10
4.1 Predikce teploty vzplanutí metodou Wilsona.....	11
4.2 Predikce teploty vzplanutí metodou NRTL.....	12
4.3 Predikce teploty vzplanutí metodou UNIQUAC.....	12
4.4 Stanovení teploty vzplanutí aproximací	13
5 Predikce teploty vzplanutí pomocí metod a aproximačních křivek	14
5.1 Směs metanolu s vodou	14
6 Diskuze	15
7 Závěr.....	17
8 Seznam použité literatury	19
9 Seznam vlastních publikací	21

1 Úvod

Bez chemických látek by se dnešní moderní člověk neobešel. Každá chemická látka je svým způsobem nebezpečná, vzniká tak riziko ohrožení nebezpečnými vlastnostmi látek, které působí přímo či nepřímo na člověka, životní prostředí a majetek. Pro předejití ohrožení nebezpečnými chemickými látkami je důležité znát, jakým způsobem se budou tyto látky chovat. Proto zjišťujeme fyzikálně chemické vlastnosti a stanovujeme technickobezpečnostní parametry látek.

Při haváriích, kde se vyskytují nebezpečné chemické látky, dochází často k požárům a výbuchům. Pro zajištění prevence je v první řadě důležité znát jejich chemické a fyzikální vlastnosti i technickobezpečnostní parametry. [1] Jeden z důležitých technickobezpečnostních parametrů je teplota vzplanutí. Teplota vzplanutí se dá stanovit experimentálně (v uzavřeném a otevřeném kelímku) nebo určit predikčně (např. podle rovnice LeChateliera). [2, 3, 4]

Nebezpečí požáru a výbuchu kapalin je charakterizováno především teplotou vzplanutí, kdy se vytváří nad povrchem kapaliny páry, které se vzduchem vytvářejí hořlavou směs. Teplota vzplanutí je definována jako nejnižší teplota, při které se za přesně definovaných podmínek zkoušky vytvoří nad hladinou hořlavé kapaliny takové množství par, že jejich směs se vzduchem přiblížením plamene vzplane a ihned uhasne. Znalost hodnoty teploty vzplanutí má význam při výrobě, používání, skladování i dopravě hořlavých kapalin a rovněž hořlavých kapalných směsí z důvodu zajištění bezpečnosti.

Proto podpořila Organizace spojených národů v roce 2008 zavedení globálně harmonizovaného systému klasifikace a označování chemických látek. Zde je teplota vzplanutí zásadní pro klasifikaci hořlavých kapalin. Je třeba zdůraznit, že především u kapalných směsí nejsou hodnoty teploty vzplanutí vždy známy, proto EU v rámci nařízení CLP (klasifikace, označování a balení látek a směsí) oddálila právě klasifikaci směsí až do června roku 2015. [4]

Pro klasifikaci hořlavých kapalin do kategorií jsou potřebné údaje o teplotě vzplanutí a počáteční teplotě varu. Tyto údaje lze stanovit experimentálně, nalézt v literatuře nebo určit predikčně. Pro stanovení teploty vzplanutí se používá metoda uzavřeného a otevřeného kalíšku, přičemž závisí na hodnotě předpokládané teploty vzplanutí. Teplota vzplanutí v uzavřeném kalíšku je přísnější – nižší, proto se pro zařazení hořlavých kapalin dle nařízení

CLP používá uzavřený kelímek. Dle nařízení CLP je hořlavá kapalina klasifikována do tří kategorií nebezpečnosti, ve vztahu k teplotě vzplanutí a počáteční teplotě varu. [4]

V ČR i EU je teplota vzplanutí rovněž používána jako kritérium pro zařazení do čtyř tříd nebezpečnosti, s tím rozdílem, že v EU se třídí hořlavé kapaliny pouze do tří tříd nebezpečnosti. [5] Podle zařazení do tříd nebezpečnosti se navrhuje preventivní opatření pro nakládání s hořlavými kapalinami, tzn. výrobu, zpracování, skladování apod.

Protože experimentální stanovení teploty vzplanutí kapalin a jejich směsí představuje určité finanční náklady, bylo navrženo několik predikčních metod pro určení teploty vzplanutí směsí, především pro mísitelné směsi. [2, 4] Disertační práce se bude zabývat problematikou stanovení teploty vzplanutí směsí vybraných hořlavých kapalin experimentálně i jejím predikčním určením a vyhodnocením pro použití v praxi.

2 Shrnutí poznatků stanovení teploty vzplanutí směsí hořlavých kapalin

Nařízení Evropského parlamentu a rady č. 1272/2008 o klasifikaci, označování a balení látek a směsí (nařízení CLP) definuje třídy a kategorie nebezpečnosti. Třídy se rozdělují dle povahy (druhu) nebezpečnosti na [4]:

- fyzikální nebezpečnost (např. hořlavé kapaliny, hořlavé plyny),
- nebezpečnost pro zdraví (např. akutní toxicita, karcinogenita, toxicita pro reprodukci),
- nebezpečnost pro životní prostředí,
- doplňková třída nebezpečnosti pro ozónovou vrstvu.

Kapalinou se rozumí dle nařízení CLP látka nebo směs, která:

- má při teplotě 50 °C tenzi par nejvýše 300 kPa (3 bary),
- není při teplotě 20 °C a standardním tlaku 101,3 kPa zcela plynná,
- má při standardním tlaku 101,3 kPa teplotu tání nebo počáteční teplotu tání nejvýše 20°C.

Hořlavou kapalinou se dle nařízení CLP rozumí kapalina s teplotou vzplanutí nejvýše 60 °C. Zařazení hořlavé kapaliny do kategorií nebezpečnosti uvádí tabulka 1.

Tabulka 1 Zařazení hořlavé kapaliny do kategorií nebezpečnosti dle nařízení CLP[4]

Kategorie	Kritéria
1	Teplota vzplanutí < 23 °C a počáteční teplota varu \leq 35 °C
2	Teplota vzplanutí < 23 °C a počáteční teplota varu > 35 °C
3	Teplota vzplanutí \geq 23 °C a \leq 60 °C

Za hořlavou kapalinu dle Evropské dohody o mezinárodní silniční přepravě nebezpečných věcí je považována kapalina s teplotou vzplanutí maximálně 60°C, stanovenou předepsanou zkušební metodou. [7]

Hořlavou kapalinou dle ČSN 650201 je kapalina nebo směs kapalin splňující následující podmínky [5]:

- mají definovanou teplotu vzplanutí,
- jsou při teplotách výskytu kapalné,
- lze u nich stanovit teplotu hoření.

Pokud u hodnocené kapaliny nebyla prověřena možnost stanovení teploty hoření, považuje se za hořlavou kapalinu. Hořlavé kapaliny se klasifikují podle teploty vzplanutí do následujících tříd nebezpečnosti (tabulka 2).

Tabulka 2 Třídy nebezpečnosti dle ČSN 650201 [5]

Třída nebezpečnosti	Teplota vzplanutí ve °C
I.	$\leq 21^{\circ}\text{C}$
II.	$< 21^{\circ}\text{C} \leq 55^{\circ}\text{C}$
III.	$< 55^{\circ}\text{C} \leq 100^{\circ}\text{C}$
IV.	$< 100^{\circ}\text{C}$

3 Experimentální stanovení teploty vzplanutí hořlavých kapalin

Teplota vzplanutí je nejnižší teplota, přepočítaná na standardní atmosférický tlak 101,3 kPa, při kterém zapalovací zařízení za předepsaných podmínek zkoušky způsobí vzplanutí par a plamen se rozšíří na celý povrch hořlavé kapaliny. [5]

Tabulka 3 Přehled metod pro stanovení teploty vzplanutí dle nařízení CLP[4]

Evropské normy:	ČSN EN ISO 1516
	ČSN EN ISO 1523
	ČSN EN ISO 2719
	ČSN EN ISO 3679
	ČSN EN ISO 13736

Metody, kterými lze stanovit teplotu vzplanutí jsou uvedeny v tabulce 3. V autoreferátu je popsána pouze metoda, která byla použita při experimentu.

3.1 Metoda uzavřeného kalíšku dle Penskyho - Martense

EN ISO 2719, metoda uzavřeného kalíšku dle Penskyho – Martense, je jednou z nejpoužívanějších a nejrozšířenějších metod stanovení teploty vzplanutí. Je vhodná pro stanovení teploty vzplanutí hořlavých kapalin s teplotou vzplanutí nad 40 °C. [6]

Používané přístroje

Ke stanovení teploty vzplanutí v uzavřeném kalíšku podle Penskyho - Martense se používá, jak automatických, tak poloautomatických přístrojů různých firem. Mezi nejznámější patří německá firma Petrotex a francouzská firma Normalab. Manuální přístroje, které jsou většinou málo přesné, se používají pouze jako informativní.

- PETROTEST Poloautomatický Pensky- Martens - PMP 4
- NORMALAB Plně automatický Pensky - Martens - NPM 440

4 Určení teploty vzplanutí predikčně

V zahraniční literatuře je publikováno několik rovnic pro predikci teploty vzplanutí. Určení teploty vzplanutí směsí hořlavých kapalin predikčně je rychlejší a je méně nákladné, ale nemusí být tak přesné, jako experimentálním stanovením. V České republice se problematice stanovení teploty vzplanutí predikčně prozatím nikdo nevěnoval. Ve světě se touto problematikou zabývají např. Hristová, Wang, Liaw a další. Mimo uvedeného lze teplotu vzplanutí určit pomocí aproximace, např. polynommem 5. řádu nebo inverzní funkcí.

V roce 2002 Liaw a kol. [8] predikoval hodnoty teploty vzplanutí směsí alkoholů podle rovnice LeChateliera rozšířené o Antoneinovu rovnici pro odhad tlaku nasycených par a koeficient neideálnosti. Stejným způsobem řešili a publikovali predikci teploty vzplanutí směsí alkoholů Vidal a kol., Hristová a kol. a Wang a kol. [9, 10, 11]

Teplotu vzplanutí binárních směsí lze tedy odhadnout podle modelu vyvinutého Liaw a kol.:

$$\sum_{i=1}^2 \frac{P_i^{sat} x_i \gamma_i}{P_{i,fp}^{sat}} = 1 \quad (1)$$

kde:

P_i^{sat} - tlak nasycených par při teplotě T [Pa];

$P_{i,fp}^{sat}$ - tlak nasycených par při teplotě vzplanutí [Pa];

x_i - molární zlomek složky I [-];

γ_i - koeficient neideálnosti [-].

Jestliže je směs ideální pak, $\gamma_i = 1$ a rovnice se změní:

$$\frac{x_1 P_1^{sat}}{P_{1,fp}^{sat}} + \frac{x_2 P_2^{sat}}{P_{2,fp}^{sat}} = 1 \quad (2)$$

kde:

P_i^{sat} - tlak nasycených par při teplotě T [Pa];

$P_{i,fp}^{sat}$ - tlak nasycených par při teplotě vzplanutí [Pa];

x_i - molární zlomek složky I [-].

Teplota vzplanutí z rovnice 1 a 2 je dále využita pro odhad tlaku nasycených par dle Antoineovy rovnice:

$$\log P_i^{sat} = A_i + \frac{B_i}{T} + C_i T + D_i T^{E_i} \quad (3)$$

kde:

P_i^{sat} - tlak nasycených par při teplotě T [Pa];

A_i, B_i, C_i, D_i a E_i - koeficienty regrese;

T - teplota [K].

Uvedený vztah by měl být používán pro aplikace v teplotním rozmezí od 183 K do 513 K, tzn. od -90 °C do 240°C. V tabulce 4 jsou uvedeny Antoineovy koeficienty regrese a další vlastnosti kapalin (alkoholů) používané při výpočtech.

Tabulka 4 Antoineovy koeficienty regrese a vlastnosti používané při výpočtech

Parametr	Název látky					
	Metanol	Etanol	1-propanol	1-butanol	1-pentanol	Voda
A	82.718	73.3040	84.66416	106.29483	114.74801	-
B	-6.9045E+03	7.1223 E+03	-8.3072E+03	-9.8663E+03	-10.643 E+03	-
C	-8.86622E+00	-7.1424 E+0	-8.5767 E+00	-1.1655E+01	-1.2857 E+01	-
D	7.4664E-06	2.8853 E-06	7.5090 E-18	1.0831E-17	1.2490 E-17	-
E	2.000E+00	2.000E+00	6.000E+00	6.000E+00	6.000E+00	-
$\Delta T/K$	175-512	159-514	146-536	183-563	146-536	-
R	1.4311	2.1055	2.7799	3.4543	4.1287	0.920
Q	1.432	1.972	2.512	3.052	3.592	1.40
P	0.7867	0.785	0.80034	0.8097	0.8110	0.9972
MV	32.04	46.07	60.10	74.12	88.15	18.02
Y	40.73	58.68	75.09	91.54	108.69	18.07

Dále na uvedené rovnice navazují rovnice pro výpočet aktivních koeficientů odvozených ze vztahů pro Gibbsovu energii: Margulesova, Van Laarova, Wilsonova, NRTL a modelu UNIQUAC. [12, 13]

4.1 Predikce teploty vzplanutí metodou Wilsona

$$\ln \gamma_i = -\ln(x_i + \Lambda_{ij} x_j) + x_j \left(\frac{\Lambda_{ij}}{x_i + \Lambda_{ij} x_j} - \frac{\Lambda_{ji}}{\Lambda_{ji} x_i + x_j} \right) \quad (4)$$

kde:

γ_i - koeficient neideálnosti [-];

x_i, x_j - molární zlomek [-];

Λ - Wilsonův parametr;

i, j - indexy jednotlivých složek.

4.2 Predikce teploty vzplanutí metodou NRTL

Tento způsob může být použit i pro neomezeně mísitelné směsi. Je nejvýhodnější pro směsi vody a organických látek [14, 15].

Podle NRTL rovnice lze odvodit vztahy pro výpočet aktivních koeficientů [16]:

$$\ln \gamma_i = x_j^2 \left[\tau_{ij} \left(\frac{G_{ji}}{x_i + x_j G_{ji}} \right)^2 + \frac{\tau_{ij} G_{ij}}{(x_j + x_i G_{ij})^2} \right] \quad (5)$$

kde:

G a τ_{ij} - parametry rovnice NRTL [-].

4.3 Predikce teploty vzplanutí metodou UNIQUAC

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + \Phi_j \left(l_i - \frac{r_i}{r_j} l_j \right) - q_i \ln \left(\theta_i + \theta_j^{\tau_{ji}} \right) + \theta_j^{q_i} \left(\frac{\tau_{ji}}{\theta_i + \theta_j^{\tau_{ji}}} - \frac{\tau_{ij}}{\theta_j + \theta_i^{\tau_{ij}}} \right) \quad (6)$$

kde i = 1, j = 2 nebo i = 2, j = 1

γ_i - koeficient neideálnosti [-];

x_i, x_j - molární zlomek [-];

τ - parametr UNIQUAC;

i, j - indexy jednotlivých složek;

r_i, q_i - strukturní parametr [-];

4. 4 Stanovení teploty vzplanutí aproximací

V tabulce 5 jsou hodnoty koeficientů, které byly použity pro výpočet teploty vzplanutí binární směsi metanolu s vodou aproximační křivkou pomocí polynomu 5. řádu a inverzní Harrisovy křivky. Hodnoty teploty vzplanutí byly vypočítány a znázorněny aproximační křivkou s využitím programu Origin 1. [17, 18]

Tabulka 5 Hodnoty použité při stanovení teploty vzplanutí aproximační křivkou

Směs	Aproximační křivky	
	Polynom ^a	Harrisova ^b
Methanol a voda	$a = 77.59667$ $b = -524.38283$ $c = 2544.92509$ $d = -7087.5896$ $e = 10741.26603$ $f = -8220.99359$ $R^2 = 0.99969$	$a = 0.01569$ $b = 0.07729$ $c = 1.04863$ $R^2 = 0.99583$
Metanol (1) a etanol (2)	$a = 9.90100$ $b = 6.99224$ $c = -5.55918$ $d = 2.77797$ $e = -1.86772$ $f = 0.76923$ $R^2 = 0.99999$	$a = 0.12787$ $b = -0.0519$ $c = 0.18734$ $R^2 = 0.98783$

kde:

$$^a y = a + bx + cx^2 + dx^3 + ex^4 + fx^5$$

$$^b y = \frac{1}{a+bx^c}$$

5 Predikce teploty vzplanutí pomocí metod a aproximačních křivek

Predikce teploty vzplanutí byla provedena na čtyřech binárních směsích alkoholu s vodou a na čtyřech binárních směsích alkoholů. Pro predikci byly použity metody ideální, Wilsonova, NRTL a UNIQUAC, pro predikci pomocí aproximační křivky byla použita funkce polynomem 5. řádu a Harrisovy funkce. V autoreferátu jsou uvedeny v tabulce 6 uvedeny výsledky pouze směsi metanolu s vodou, ostatní směsi jsou řešeny stejným způsobem v disertační práci.

5.1 Směs metanolu s vodou

Tabulka 6 Predikované hodnoty teploty vzplanutí směsi metanolu s vodou

Experimentální data ve [°C]		Termodynamický model predikce $\Delta = (T_{\text{predikce}} - T_{\text{experiment}})$								Aproximace $\Delta = (T_{\text{predikce}} - T_{\text{experiment}})$			
X_2	T_{FPE}	T_{FPI}	Δ_{IE}	T_{FPW}	Δ_{WE}	T_{FPN}	Δ_{NE}	T_{FPU}	Δ_{UE}	T_{FPP}	Δ_{PE}	T_{FPR}	Δ_{RE}
0	10,0	10,00	0,00	10,00	0,00	10,00	0,00	10,00	0,00	10,49	0,49	10,76	0,76
0,1	10,5	11,80	1,30	11,07	0,57	11,61	1,11	11,73	1,23	12,58	2,08	11,78	1,28
0,2	13,5	13,84	0,34	12,00	-1,50	13,08	-0,42	13,54	0,04	14,32	0,82	13,01	-0,49
0,3	15,5	16,19	0,69	13,23	-2,27	14,49	-1,01	15,48	-0,02	17,86	2,36	14,52	-0,98
0,4	16,0	19,00	3,00	14,92	-1,08	15,92	-0,08	17,58	1,58	20,47	4,47	16,41	0,41
0,5	19,0	22,32	3,32	17,21	-1,79	17,52	-1,48	19,95	0,95	23,58	4,58	18,85	-0,15
0,6	22,0	26,56	4,56	20,34	-1,66	19,54	2,46	22,76	0,76	28,36	6,36	22,10	0,10
0,7	27,0	32,24	5,24	24,76	-2,24	22,45	4,55	26,42	-0,68	32,80	5,80	26,63	-0,37
0,8	32,5	40,68	8,18	31,61	-0,89	27,42	-5,08	31,95	-0,55	38,37	5,87	33,35	0,85
0,9	44,5	56,43	11,93	44,76	0,26	38,48	6,02	43,12	-1,38	42,53	-1,97	44,25	-0,25

kde:

X_2 = molární zlomek druhé složky

T_{FPE} = teplota vzplanutí experimentální data

T_{FPI} = teplota vzplanutí predikce pomocí ideální metody

T_{FPW} = teplota vzplanutí predikce pomocí metody Wilsona

T_{FPN} = teplota vzplanutí predikce pomocí metody NRTL

T_{FPU} = teplota vzplanutí predikce pomocí metody UNIQUAC

T_{FPP} = teplota vzplanutí predikce pomocí aproximace polynomem 5. řádu

T_{FPR} = teplota vzplanutí predikce pomocí aproximace Harrisovy funkce

6 Diskuze

V tabulce 7 jsou uvedeny maximální odchylky teploty vzplanutí ve °C od experimentu všech použitých metod predikce pro směsi alkoholů s vodou a alkoholů. Rovněž je uvedena průměrná odchylka predikce teploty vzplanutí.

Tabulka 7 Přehled výsledků použitých metod predikce teploty vzplanutí pro směsi alkoholu s vodou a alkoholů

	Termodynamický model predikce								Aproximace			
Metoda	Ideal		Wilson		NRTL		UNIQUAUC		Polynom 5. řádu		Harrisova funkce	
Směs	T _{MA}	T _{PR}	T _{MA}	T _{PR}	T _{MA}	T _{PR}	T _{MA}	T _{PR}	T _{MA}	T _{PR}	T _{MA}	T _{PR}
Metanol s vodou	12	3,8	2,3	1,2	6	2,1	1,6	0,7	5,9	3,5	1,3	0,5
Etanol s vodou	22	6,2	5,4	1,2	5,9	1,1	1,9	0,6	1,0	0,4	1,4	0,8
Propan-1-ol s vodou	33	9,4	1,7	1,1	2,9	1,5	2,6	1,3	0,9	0,3	0,8	0,3
Butan-1-ol s vodou	35	8,8	6	4,6	2,8	1,5	8	2,7	1,9	0,7	2,3	0,7
Metanol s etanolem	0,4	0,2	0,7	0,4	0,2	0,1	4,4	3,1	0,7	0,4	0,7	0,3
Metanol s propan-1-ol	0,7	0,4	0,7	0,2	1,6	0,8	6,4	4,0	0,7	0,2	0,8	0,3
Propan-1-ol s butan-1-ol	2,1	0,9	0,5	0,2	7,1	5,0	7,3	3,3	0,5	0,2	0,6	0,3
Butan-1-ol s pentan-1-ol	1,6	0,8	1,7	1,0	10,6	4,8	6,5	3,1	1,6	0,7	1,7	1,0

kde:

T_{MA} = maximální odchylka teploty vzplanutí metody predikce a experimentu

T_{PR} = průměrná odchylka predikce teploty vzplanutí (vypočítaná ze všech hodnot metody predikce a experimentu)

Červené buňky – hodnoty lišící se o více jak 2°C.

Zelené buňky – hodnoty vyhovující - neliší se o více jak 2°C.

Žluté buňky – nejvhodnější metody pro jednotlivé směsi.

Z tabulky 7 vyplývá, že nejvhodnější metodami pro predikci směsí alkoholů jsou podle aproximační křivky, o něco lépe než polynom 5. řádu vyšla Harrisova funkce. Tyto dvě metody jsou velmi přesné a křivky predikce velice přesně opisovaly experimentální stanovení u směsí alkoholu s vodou i u směsí alkoholů. Jen u směsi metanolu s vodou byla predikce polynomem 5. řádu v některých případech odlišná od naměřených hodnot.

Metoda Ideal je pro predikci teploty vzplanutí nejjednodušší, nepotřebuje znát žádné interakční koeficienty jako u dalších metod a pro výpočet predikce teploty vzplanutí používá základní LeChatelierovou rovnici. Podle výsledků predikce uvedených v disertační práci není tato metoda vhodná pro směsi alkoholů s vodou, ale to neplatí pro směsi alkoholu s alkoholem, kdy se výsledky predikce shodují s naměřenými experimentálními daty.

U metody Wilsona a dalších termodynamických metod uvedených v disertační práci je třeba znát interakční koeficienty, tudíž predikce je složitější než u metody Ideal. Wilsonova metoda je vhodná pro mísitelné směsi alkoholů s vodou, i když některé predikované hodnoty se lišili o více jak 2°C. Pro směs butan-1-ol s vodou je tato metoda nevhodná, protože není ve všech koncentracích mísitelný s vodou. Pro směsi alkoholu s alkoholem je metoda Wilsona vhodná pro mísitelné i nemísitelné směsi. Metoda Wilsona byla při porovnání naměřených hodnot a predikce dle termodynamických metod nejpřesnější.

Metoda NRTL je založena na podobném principu jako metoda Wilsona, s tím rozdílem, že by měla být vhodnější pro omezeně mísitelné směsi. [12] Při porovnání predikovaných hodnot s naměřenými hodnotami je tato metoda vhodná pro směsi alkoholů s vodou, i když některé hodnoty byly vyšší o více jak 2°C. Pro mísitelné směsi alkoholu s alkoholem je tato metoda velice vhodná a pro směsi nemísitelné naopak nevhodná.

Metoda UNIQUAC je určena pro výpočet aktivních koeficientů charakterizujících neideální hořlavé kapaliny a měla by být méně přesná pro ideálně mísitelné roztoky. [12] Při srovnání predikovaných hodnot metodou UNIQUAC s experimentálními daty je metoda vhodná pro mísitelné směsi alkoholů s vodou, ale nevhodná pro nemísitelné směsi např. butan-1-olu s vodou. Rovněž není vhodná pro predikci teploty vzplanutí žádné směsi alkoholu s alkoholem.

Metody podle aproximační křivky byly vykresleny v programu Origin 1. V porovnání s termodynamickými metodami vyšly obě aproximační metody lépe a jejich predikované hodnoty se téměř shodovaly s experimentálními výsledky. Aproximace pomocí polynomu 5. řádu byla u všech směsí velice přesná, kromě směsi metanolu s vodou. Ještě přesnější byla aproximace dle Harrisovy funkce, predikované hodnoty se nelišily od experimentálních více než 1°C, pouze u směsi butan-1-olu s vodou, kdy jedna predikovaná hodnota byla o 2,3°C vyšší než experimentálně stanovená teplota vzplanutí.

7 Závěr

Chceme-li bezpečně používat hořlavé směsi kapalin nejen v průmyslu, ale i v každodenním životě je třeba se zamyslet, máme-li k dispozici potřebné informace. Známe-li všechny fyzikálně chemické vlastnosti a technickobezpečnostní parametry, a pokud ne, jakým nejrychlejším a co nejlevnějším způsobem je získáme. Disertační práce byla zaměřena na problematiku teploty vzplanutí, byly porovnávány hodnoty teploty vzplanutí stanoveny experimentálně s hodnotami získanými pomocí zvolených predikčních metod na směsích alkoholů s vodou a alkoholů s alkoholem. Jak bylo zdůrazněno, v současné době se uváděné teploty vzplanutí látek dosti liší a u směsí jsou tyto rozdíly ještě markantnější.

Teplota vzplanutí je důležitý technickobezpečnostní parametr a je používána v bezpečnostní praxi i v chemickém průmyslu, např. při přepravě, v manipulačních i bezpečnostních předpisech pro identifikaci hořlavých látek i jejich směsí na základě klasifikace dle nařízení CLP. Pro řešení disertační práce byly zvoleny směsi alkoholů a alkoholu s vodou, protože se v dnešní době v dopravě alternativní paliva používají, představují však stejně jako paliva z ropy nebezpečí pro člověka a životní prostředí.

Pro experimentální stanovení teploty vzplanutí byly použity automatický přístroj NORMALAB NPM 440 a poloautomatický přístroj PETROTEST PMP 4. Ke stanovení byla zvolena metoda Penskyho Martense dle ČSN EN ISO 2719. Při experimentálním stanovení bylo zjištěno, že poloautomatický přístroj je přesnější než automatický, je to hlavně z důvodů přesného zaznamenání vzplanutí kapalné směsi, kdy u automatického přístroje docházelo často k zaznamenání vzplanutí, i když k němu nedošlo. Čidlo zaznamenávající vzplanutí u automatického přístroje NORMALAB NPM 440 není natolik kvalitní - citlivé a stává se, že stanoví teplotu vzplanutí nepřesně.

V zahraničí se predikci teploty vzplanutí, především alternativních paliv, věnují autoři Vidal M., Liaw H. J., Hristová M. a další. [12, 19, 20, 21] Pro stanovení teploty vzplanutí používají, jak vyplývá z publikovaných článků, jednu nebo dvě predikční metody. Disertační práce je zaměřena na srovnání řady publikovaných predikčních metod s experimentálním stanovením teploty vzplanutí směsí alkoholů a alkoholů s vodou. Pro predikci dle termodynamických modelů byla zvolena metoda Ideal, Wilsona, NRTL a UNIQUAC. Dle aproximační křivky byla použita Harrisova křivka a polynom 5. řádu, doposud byl vždy pro stanovení teploty vzplanutí využit jen polynom 3. řádu.

Jednotlivé predikční metody použité v disertační práci jsou vhodné jen pro některé směsi, např. mísitelné/nemísitelné nebo s ideálním/neideálním lokálním složením. Metody, které se dají použít u všech analyzovaných směsí alkoholů a alkoholů s vodou s velmi přesným výsledkem, je predikce pomocí aproximace polynomem 5. řádu a Harrisovy křivky. U těchto metod predikce vyšly hodnoty teploty vzplanutí u všech směsí téměř stejně jako hodnoty stanovené experimentálně. Hodnoty teploty vzplanutí pomocí aproximačních křivek byly stanoveny programem Origin I. Stanovení teploty vzplanutí pomocí těchto dvou metod je mnohem rychlejší a méně nákladné, než stanovení teploty vzplanutí experimentálně.

Predikční výsledky mají i další využití, např. pro stanovení dolní hranice výbušnosti, kdy se k teplotě vzplanutí přičte 10 % a tato hodnota by měla být právě dolní hranicí výbušnosti dané směsi. Jelikož vývoj a používání alternativních paliv jde stále dopředu, je vhodné se v budoucnu zaměřit na predikci teploty vzplanutí ternárních a více složkových směsí alkoholů pro snadnější, rychlejší a levnější stanovení teploty vzplanutí.

V návaznosti na disertační práci byly podány a ukončeny dva projekty studentské grantové soutěže s názvy Teoretická predikce a experimentální stanovení teploty vzplanutí vybraných, laboratorně připravených binárních směsí alternativních paliv a Teoretická predikce teploty vzplanutí ternárních sloučenin alkoholů.

8 Seznam použité literatury

1. BARTLOVÁ I., BALOG K. *Analýza nebezpečí a prevence průmyslových havárií I.* 2. vyd. Ostrava: Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství, 2007. 191 s. ISBN 978-80-7385-005-0.
2. LIAW H. J., TANG C. L., LAI J. S., “A model for predicting the flash point of ternary flammable solutions of liquid,” *Combust. Flame*, vol. 138, pp. 308–319, 2004.
3. LIAW H. J., GERBAUD V., WU H. T., Flash Point Measurements and Modeling for Ternary Partially Miscible Aqueous Organic Mixtures. *Journal of Chemical & Engineering Data* 2010, 55 (9), 3451-3461. DOI: 10.1021/jc100163q
4. NAŘÍZENÍ EVROPSKÉHO PARLAMENTU A RADY (ES) č. 1272/2008: ze dne 16. prosince 2008 o klasifikaci, označování a balení látek a směsí, o změně a zrušení směrnic 67/548/EHS a 1999/45/ES a o změně nařízení (ES) č. 1907/2006. In: *Úř. věst. L 353, 31.12.2008, s. 1.* 2008.
5. ČSN 65 0201. *Hořlavé kapaliny – prostory pro výrobu a skladování.* Praha: Český normalizační institut, srpen 2003. 53s.
6. ČSN EN ISO 2719. *Stanovení teploty vzplanutí - metoda CC podle Penskyho-Martense.* Praha: Český normalizační institut, 2004.
7. ADR - Evropská dohoda o mezinárodní silniční přepravě nebezpečných věcí po silnici. *Sbírka mezinárodních smluv č. 14/2007.* 2007.
8. LIAW H. J., LEE Y. H., TANG CH. L., HSU H., LIU J. H., A Mathematical Model for Predicting the Flash Point of Binary Solutions. *J. Loss Prev. Proc. Ind.* 2002, 15 (6), 429-438. DOI: 10.1016/S0950-4230(02)00068-2
9. HRISTOVA M, DAMGALIEV D., Flash point of organic binary mixtures containing alcohols: experiment and prediction. *Cent. Eur. J. Chem.* 2013, 11(3), 388-393. DOI: 10.2478/s11532-012-0171-6
10. VIDAL M., ROGERS W. J., MANNAN M. S., “Prediction of minimum flash point behaviour for binary mixtures,” *Proc. Saf. Env. Prot.*, vol. 84, pp. 1–9, 2006.
11. WANG J, BAO Z, “Investigation on vapor–liquid equilibrium for 2-propanol + 1-butanol + 1-pentanol at 101.3kPa,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 341, pp. 30-34, 2013.
12. VIDAL Vázquez Migvia del C., Binary Mixture Flammability Characteristics for Hazard Assessment, Dissertation thesis, Universidad de Puerto Rico, 2005, Chair of Advisory Committee: Dr. M. Sam Mannan.

13. HRISTOVA M., DAMGALIEV D., "Flash point of organic binary mixtures containing alcohols: experiment and prediction," Cent. Europ. J. Chem., vol. 11, pp. 388-393, 2013.
14. LIAW H. J., CHIU Y. Y., "The prediction of the flash point for binary aqueous-organic solutions," J. Hazard. Mat., vol. 101, pp. 83-106, 2003.
15. LIAW H. J., CHIU Y. Y., "A general model for predicting the flash point of miscible mixtures," J. Hazard. Mat., vol. 137, pp. 38-46, 2006.
16. HRISTOVA M., DAMGALIAV D, HRISTOV J., "Straightforward dimensionless experimental formulae for flas point of binary mixtures of two flammable components," Therm. Sci., vol. 16, pp.969-985, 2012.
17. KHALFAOUI B., MENIAI A. H., BORJA R., Thermodynamic Properties of Water and Normal Alcohols and Vapor-Liquid Equilibria for Binary Systems of Methanol or 2-Propanol with Water. *Fluid Phase Equilibria* 1997, vol. 127, no 1-2, pp. 181-190.
18. KURIHARA M., NAKAMICHI M., KOJIMA J., Chem. Eng. Data. 1993, 38, 446-449.
19. WANG J., BAO Z., "Investigation on vapor-liquid equilibrium for 2-propanol + 1-butanol + 1-pentanol at 101.3kPa," Fluid Phase Equilibr., vol. 341, pp. 30-34, 2013.
20. HRISTOVA M., DAMGALIEV D., HRISTOV J., "Straightforward dimensionless experimental formulae for flas point of binary mixtures of two flammable components," Therm. Sci., vol. 16, pp.969-985, 2012.
21. LIAW H. J., GERBAUD V., WU H. T., "Flash point measurements an modeling for ternary partially miscible aqueous-organic mixtures," J. Chem. Eng. Data, vol. 55, pp. 3451-3461, 2010.

9 Seznam vlastních publikací

1. DOLNÍČEK Petr, SKŘÍNSKÝ Jan, LUKEŠOVÁ Petra, SKŘÍNSKÁ Mária, MAREK Jan. Flash-Point of C1-C5 Water-Alcohol Mixtures. In: Bezpečnost, spolehlivost a rizika 2014: XI. ročník mezinárodní konference mladých vědeckých pracovníků: sborník. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2014, s. 13. ISBN 978-80-7494-110-8.
2. DOLNÍČEK Petr, SKŘÍNSKÝ Jan, LUKEŠOVÁ Petra, SKŘÍNSKÁ Mária, MAREK Jan, BARTLOVÁ Ivana. Flash-Point Prediction for Binary Mixtures of Alcohols. In: Požární ochrana 2014 : sborník přednášek XXIII. ročníku mezinárodní konference, Ostrava, 2014, ISBN 978-80-7385-148-4.
3. SKŘÍNSKÁ Mária, SKŘÍNSKÝ Jan, DOLNÍČEK Petr, LUKEŠOVÁ Petra, MAREK Jan. Mathematical Prediction of Binary Mixtures Flash-Points. INTERNATIONAL JOURNAL OF MATHEMATICAL MODELS AND METHODS IN APPLIED SCIENCES, 2014, ISSN 1998-0140.
4. SKŘÍNSKÁ Mária, SKŘÍNSKÝ Jan, DOLNÍČEK Petr, LUKEŠOVÁ Petra, MAREK Jan. Flash-Point Prediction for Industrial Applications. International Conference on Mathematics and Computers in Sciences and Industry, Varna, 2014, ISBN 978-1-4799-4324-1.
5. DOLNÍČEK Petr, LUKEŠOVÁ Petra, SKŘÍNSKÁ Mária, SKŘÍNSKÝ Jan, MAREK Jan, BARTLOVÁ Ivana, VĚŽNÍKOVÁ Hana. Prediction of flammable mixtures flash-point. 17th Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction, Praha, 2014, ISBN 1974-9791.
6. SKŘÍNSKÁ Mária, SKŘÍNSKÝ Jan, DOLNÍČEK Petr, MAREK Jan, LUKEŠOVÁ Petra. THE APPLICATION OF UNIQUAC MODEL FOR PREDICTION OF THE FLASHPOINT OF BINARY AQUEOUS-ORGANIC MIXTURES. Bezpečné Slovensko a Európska únia, Košice, 2014,
7. DOLNÍČEK Petr, SKŘÍNSKÝ Jan, LUKEŠOVÁ Petra, SKŘÍNSKÁ Mária, MAREK Jan, BARTLOVÁ Ivana, VĚŽNÍKOVÁ Hana, PŘICHYSTALOVÁ Radka, SERAFINOVÁ Christina. Flash-point prediction for binary mixtures of alcohols with water in order to improve their safety. 17th Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction, Praha, 2014, ISBN 978-80-02-02555-9.

8. DOLNÍČEK Petr, SKŘÍNSKÝ Jan, SKŘÍNSKÁ Mária, MAREK Jan, LUKEŠOVÁ Petra. THE APPLICATION OF THE NON-RANDOM TWO LIQUID MODEL FOR ALCOHOL MIXTURES FLASHPOINT. Bezpečné Slovensko a Európská únia, Košice, 2014.
9. SKŘÍNSKÝ J., DOLNÍČEK P., SKŘÍNSKÁ M., MAREK J., LUKEŠOVÁ P., Flashpoint Prediction for Binary Mixtures of Alcohols with Water in Order to Improve their Safety. 2015, vol. 38, issue 4, s. 727-733. DOI: 10.1002/ceat.201400663.
10. SKŘÍNSKÁ Mária, SKŘÍNSKÝ Jan, DOLNÍČEK Petr, LUKEŠOVÁ Petra, PŘICHYSTALOVÁ Radka, SERAFINOVÁ Christina. BLEVE - CASES, CAUSES, CONSEQUENCES, AND PREVENTION. Materials Science Forum, Trans TechPublications, 2014, ISSN 0255-5476.